

POWERED BY Dialog

New anilino-pyrimidine derivs. - useful as fungicides for plant protection**Patent Assignee:** CIBA GEIGY AG; NOVARTIS AG**Inventors:** HUBELE A**Patent Family**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
EP 388838	A	19900926	EP 90105116	A	19900319	199039	B
AU 9052114	A	19900927				199046	
PT 93516	A	19901107				199047	
CA 2012566	A	19900922				199049	
HU 53490	T	19901128				199102	
JP 2286666	A	19901126	JP 9073179	A	19900322	199102	
FI 9001370	A	19900923				199105	
ZA 9002166	A	19901228	ZA 902166	A	19900321	199106	
BR 9001304	A	19910402				199118	
US 5075316	A	19911224	US 90496480	A	19900320	199203	
DD 293115	A	19910822				199204	
IL 93813	A	19940731	IL 93813	A	19900320	199431	
FI 95376	B	19951013	FI 901370	A	19900319	199545	
EP 388838	B1	19960110	EP 90105116	A	19900319	199607	
DE 59010042	G	19960222	DE 510042	A	19900319	199613	
			EP 90105116	A	19900319		
ES 2081863	T3	19960316	EP 90105116	A	19900319	199618	
JP 3002786	B2	20000124	JP 9073179	A	19900322	200009	
KR 143776	B1	19980715	KR 903967	A	19900322	200018	

Priority Applications (Number Kind Date): CH 893771 A (19891017); CH 891073 A (19890322)**Cited Patents:** A3...9113; EP 135472 ; EP 295210 ; EP 337943 ; NoSR.Pub**Patent Details**

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
EP 388838	A		31		
Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE					
JP 3002786	B2		26	C07D-239/42	Previous Publ. patent JP 2286666
US 5075316	A		15		

IL 93813	A			C07D-239/42	Add to patent IL 86666
FI 95376	B			C07D-239/42	Previous Publ. patent FI 9001370
EP 388838	B1	G	46	C07D-239/42	
Designated States (Regional): CH DE DK ES FR GB IT LI NL					
DE 59010042	G			C07D-239/42	Based on patent EP 388838
ES 2081863	T3			C07D-239/42	Based on patent EP 388838
KR 143776	B1			C07D-239/42	

Abstract:

EP 388838 A

2-anilonpyrimidnes of formula (I) are new, R1 and R2 = H, halogen, 1-3C alkyl, 1-2C haloalkyl, 1-3C alkoxy, or 1-3C haloalkoxy, R3 = 3-6C cycloalkyl opt. substd. by 1-3 of Me and halogen, R4 = halogen, SCN, OR5, SR5, or NR5R6, R5 = (a) H or 1-8C alkyl, (b) 1-4C alkyl substd. by halogen, OH, CN, 1-4C alkoxy, mono- or di(1-4C alkyl) amino, 3-6C cycloalkyl, opt. substd. phenyl or 2-4C alkoxycarbonyl, (c) 3-6C cycloalkyl opt. substd. by Me, (d) 3-6C alkenyl alkynyl opt. substd. by halogen, (e) phenyl opt. substd. by halogen, 1-3C alkyl, 1-3C alkoxy, and/or NO2, (f) 5- or 6- membered heterocyclcl or heterocycylmethyl contg. 1-3 of N, O and S opt. substd. by halogen, 1-3C alkyl, 1-3C alkoxy and/or NO2, or (g) COR1, CONHR11 or COOR R1 = 1-6C alky.pt. substd. by halogen, and/or 1-3C alkoxy, 3-6C alkenyl, opt. substd. by halogen, or phenyl opt. substd. by halogen, 1-3C alkyl, 1-3C alkoxy, and/or NO2, R" = an opt. halo-substd. 1-6C aliphatic or alicyclic gp., or phenyl or benzyl opt. ring-substd. by halogen, 1-3C alkyl, 1-3C alkoxy and/or NO2, R6 = H, 1-8C alkyl, 1-4C alkyl substd. by halogen, OH, CN and/or 1-4C alkoxy.

USE - (I) are fungicides active againstt phthopathogenic fungi e.g. venturi, Botrytis, Erysiphe, Helimnthosporium and Colletotrichum spp.

Dwg.0/0

EP 388838 B

Cpd. of formula (I) is new. In (I), R1 and R2 are H; R3 is 3-6C cycloalkyl or 3-6C cycloalkyl which is substd. by up to three Me or halo; R4 is halo, thiocyano(-SCN), -OR5, -SR5 or -NR5R6; R5 is e.g (a) H, unsubstd. 1-8C alkyl or a 1-4C alkyl which is substd. by halo, OH, cyano, 1-4C alkoxy, 1-4C alkylamino, bis(1-4C alkyl)amino or 3-6C cycloalkyl or by opt. substd. phenyl or by -CO-O(1-3C) alkyl; or (b) 3-6C cycloalkyl which is (opt. substd. by Me) etc.; R6 is H, unsubstd. 1-8C alkyl or 1-4C alkyl (substd. by halo, OH, cyano or 1-4C alkoxy or R6 is 3-6C cycloalkoxy (opt. substd. by Me), 3-6C alkenyl or 3-6C alkynyl (each being opt. substd. by halo); or phenyl (opt. substd. by halo, 1-3C alkyl, 1-3C alkoxy or nitro and wherein, in the case where R4 = NR5R6, the substits. NR5R6 can also form aziridine ring or a 5- or 6-membered heterocyclic radical which can also contain one or two hetero atoms N, O or S in addn. to N atom and can be alkyl-substd..

Dwg.0/0

US 5075316 A

2-Anilino-pyrimidine derivs. of formula (I) are new, where R1-2 are each H, halogen, (halo)alkyl, (halo) alkoxy; R3 is opt. substd. cycloalkyl; R4 is halogen, SCN, OR5 or NR5R6 (where R5 is H, opt. substd.

alkyl, opt. methyl-substd. cycloalkyl, opt. halo-substd. alkenyl, opt. halo-substd. alkynyl, opt. substd. phenyl, opt. substd. heterocyclyl, acyl or carbamoyl; R6 is H, opt. substd. alkyl, opt. methyl-substd. cycloalkyl, opt. halo-substd. alkenyl or alkynyl, opt. substd. phenyl, or, when R5 is NR5R6, R5 and R6 together form an aziridine ring or an opt. alkyl-substd. 5- or 6-membered heterocyclic radical. Pref., R1-2 are each H, F or OCHF2; R3 is cyclopropyl; R4 is halogen, -OR5 or -NR5R6 where R5 is H; R6 is 1-3C alkyl opt. substd. by 1-4C alkoxy or cyclopropyl or up to 5 halogen atoms, or is 3-4C alkenyl or alkynyl. USE - As microbiocides, esp. fungi harmful to plants. (15pp)

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8404803

⑫ 公開特許公報(A)

平2-286666

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)11月26日

C 07 D 239/42
A 01 N 43/54
C 07 D 239/47
239/48
401/12
403/12
405/12
413/12

Z 6529-4C
D 8930-4H
Z 6529-4C
6529-4C
7451-4C
7451-4C
9051-4C
9051-4C

審査請求 未請求 請求項の数 15 (全 19 頁)

⑭発明の名称 有害生物防除組成物

⑰特 願 平2-73179

⑱出 願 平2(1990)3月22日

優先権主張 ⑳1989年3月22日㉑スイス(CH)㉒1073/89-1

㉓1989年10月17日㉔スイス(CH)㉕3771/89-2

⑯発 明 者 アドルフ ヒューベレ スイス国, 4312 マグデン, オーベレ エッグ 9

⑰出 願 人 チバー-ガイギー アク スイス国 バーゼル市 クリベックストラッセ 141
チエンゲゼルシャフト

⑱代 理 人 弁理士 尊 優 美 外2名

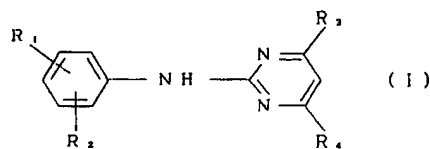
明 細 書

1. 発明の名称

有害生物防除組成物

2. 特許請求の範囲

(I) 次式 I :



(式中、

R₁ および R₂ は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし3のアルキル基、炭素原子数1もしくは2のハロゲノアルキル基、炭素原子数1ないし3のアルコキシ基または炭素原子数1ないし3のハロゲノアルコキシ基を表し、

R₃ は炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基、または3個までの同一もしくは異なるメチル基もしくはハロゲン原子により置換された炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基を表

し、

R₄ はハロゲン原子、チオシアノ(-SCN)基、-OR₅基、-SR₅基または-NR₅R₆基を表し、

R₅ は a) 水素原子、非置換の炭素原子数1ないし8のアルキル基、またはハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基、ビス(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基もしくは炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基により、または置換もしくは非置換フェニル基により、または-CO-O炭素原子数1ないし3のアルキル基により置換された炭素原子数1ないし4のアルキル基を表すか、

b) 非置換またはメチル基により置換された炭素原子数3ないし6のシクロアルキル基を表すか、

c) 非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数3ないし6のアルケニル基を表す

か、

d) 非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数 3 ないし 6 のアルキル基を表すか、

e) 非置換またはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基もしくはニトロ基により置換されたフェニル基を表すか、

f) $-CH_2-$ を介して結合され、適当である場合には、1 ないし 3 個の異原子 N、O または S を有し、そして非置換またはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基もしくはニトロ基により置換された、5 員または 6 員の複素環式基を表すか、

g) アシル基 $-CO-R'$ (式中、 R' は非置換またはハロゲン原子もしくは炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基により置換された炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数 3 ない

し 6 のアルケニル基、非置換またはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基もしくはニトロ基により置換されたフェニル基を表す。) を表すか、または

h) カルバモイル基 $-CO-NH-R''$ またはオキシカルボニル基 $-CO-OR''$ (式中、 R'' は非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数 6 以下の脂肪族または環状脂肪族基を表すか、または R'' は各々の場合に非置換または芳香環においてハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基もしくはニトロ基により置換されたフェニル基またはベンジル基を表す。) を表し、

R は水素原子、非置換の炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、またはハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基もしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基により置換された炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表すか、または

3

R は非置換またはメチル基により置換された炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基を表すか、または R は各々の場合に非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数 3 ないし 6 のアルケニル基または炭素原子数 3 ないし 6 のアルキニル基、または非置換またはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基もしくはニトロ基により置換されたフェニル基を表し、そして

$R_1 = -NR_2R_3$ の場合、置換基 R_1 および R_2 は N 原子と一緒にあって、アジリジン環または 5 員もしくは 6 員の複素環式基を表し得、これらは前記 N 原子の他に 1 個もしくは 2 個の異原子 N、O もしくは S を有していても、そしてアルキル基により置換されていてもよい。) で表される化合物。

(2) 上記式 I 中、 R_1 および R_2 が互いに独立して水素原子またはフッ素原子を表す請求項 1 記載の化合物。

5

4

(3) 上記式 I 中、 R_1 および R_2 が互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、炭素原子数 1 もしくは 2 のハロゲノアルキル基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基または炭素原子数 1 ないし 3 のハロゲノアルコキシ基を表し、

R_3 が非置換またはメチル基もしくはハロゲン原子により一置換された炭素原子数 3 もしくは 4 のシクロアルキル基を表し、

R_4 がハロゲン原子、 $-OR_5$ 基または $-NR_5R_6$ 基を表し、

R_5 が上記 a)、b)、c)、d) または g) の意味を有し、そして

R が水素原子を表すか、または非置換もしくはハロゲン原子により置換されてもよいアルキル基、アルケニル基もしくはアルキニル基を表すか、または

R_1 および R_2 が共通の N 原子と一緒にあって、非置換もしくはメチル基により置換されてもよいアジリジン環またはピペリジン環もしくは

6

はモルホリン環を表す請求項1記載の化合物。

- (4) 上記式I中、 R_1 および R_2 が互いに独立して水素原子またはフッ素原子を表す請求項3記載の化合物。

- (5) 上記式I中、

R_1 および R_2 が互いに独立して水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基またはジフルオロメトキシ基を表し、

R_2 がシクロプロピル基を表すか、または1個もしくは2個の同一もしくは異なるメチル基もしくはハロゲン原子により置換されたシクロプロピル基を表し、

R_4 がハロゲン原子、 $-SR_5$ 基、 $-OR_5$ 基または $-NR_5R_6$ 基を表し、

R_5 が水素原子を表すか、または非置換またはハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基、ビス(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基、シクロプロピル

基もしくは $-COO-$ 炭素原子数1ないし3のアルキル基により置換された炭素原子数1ないし4のアルキル基を表すか、または R_5 が炭素原子数3もしくは4のアルケニル基または炭素原子数3もしくは4のアルキニル基を表すか、または非置換またはハロゲン原子、メチル基もしくはメトキシ基により置換されたフェニル基を表すか、または上記g)のアシル基を表し、そして

R_6 が水素原子を表すか、または非置換またはハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基もしくはビス(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基により置換された炭素原子数1ないし4のアルキル基を表すか、または R_6 が炭素原子数3もしくは4のアルケニル基または炭素原子数3もしくは4のアルキニル基を表す請求項1記載の化合物。

- (6) 上記式I中、 R_1 および R_2 が水素原子、フッ素原子またはジフルオロメトキシ基を表し、

7

R_2 がシクロプロピル基を表し、

R_4 がハロゲン原子、 $-OR_5$ 基または $-NR_5R_6$ 基を表し、

R_5 が水素原子または R_6 を表し、そして

R_6 が非置換または炭素原子数1ないし4のアルコキシ基もしくはシクロプロピル基により一置換されるか、もしくは5個までのハロゲン原子により置換された炭素原子数1ないし3のアルキル基を表すか、または炭素原子数3もしくは4のアルケニル基もしくはアルキニル基を表す請求項5記載の化合物。

- (7) 上記式I中、 R_1 および R_2 が互いに独立して水素原子、3位のフッ素原子、4位のフッ素原子または5位のフッ素原子を表す請求項6記載の化合物。

- (8) 上記式I中、 R_1 および R_2 が互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし3のアルキル基、炭素原子数1もしくは2のハロゲンアルキル基、炭素原子数1ないし3のアルコキシ基または炭素原子数1ないし3のハ

8

ロゲンアルコキシ基を表し、

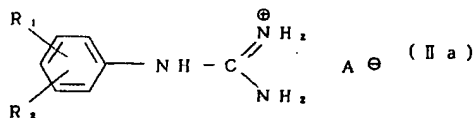
R_2 が非置換またはメチル基もしくはハロゲン原子により一置換された炭素原子数3もしくは4のシクロアルキル基を表し、そして

R_4 がハロゲン原子を表す請求項1記載の化合物。

- (9) 上記式I中、 R_1 および R_2 が互いに独立して水素原子またはフッ素原子を表す請求項8記載の化合物。

- (10) 上記式I中、 R_1 および R_2 が互いに独立して水素原子、3位のフッ素原子、4位のフッ素原子または5位のフッ素原子を表す請求項9記載の化合物。

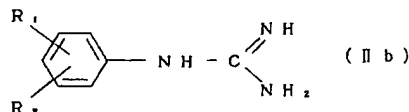
- (11) a) 次式IIa:



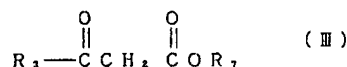
(式中、 A^- はあらゆる所望のアニオンを表し、

R_1 および R_2 は式Iで与えられた意味を表す。) で表されるフェニルグアニジニウム塩ま

たは該塩がベースとしている次式 II b :



(式中、R₁ および R₂ は式 I で与えられた意味を表す。) で表されるグアニジンを、次式 III :



(式中、R₃ は式 I で与えられた意味を表し、そして

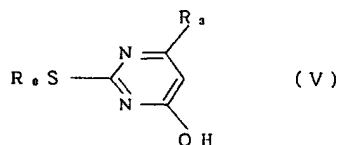
R₃ は炭素原子数 3 ないし 6 のアルケニル基、炭素原子数 3 ないし 6 のアルキニル基、非置換またはハロゲン原子および/または炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基により置換されたベンジル基または炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表す。) で表される β-ケトエステルと、溶媒なしで、または溶媒中、60℃ないし 160℃の温度で反応させて、次式 I a :

1 1



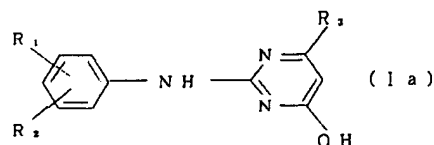
(式中、A[⊖] はあらゆる所望のアニオンを表し、そして

R₄ は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表すか、または非置換またはハロゲン原子および/または炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基により置換されたベンジル基を表す。) で表されるイソチウロニウム塩を上記式 III で表される β-ケトエステルと、40℃ないし 140℃の温度で反応させて、次式 V :

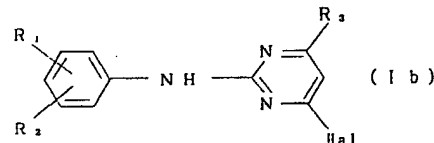


で表されるチオピリミジンを生成し、これを酸化剤で酸化して、次式 VI :

1 3



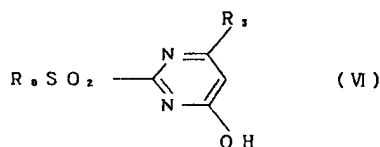
で表される化合物を得、そして所望する場合には式 I a 中の OH 基をアシル化、カルバモイル化またはカルボニル化するか、またはこの OH 基をハロゲン原子に置換することにより次式 I b :



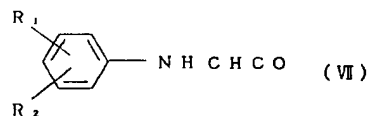
(式中、Hal はハロゲン原子を表す。) で表される化合物を得、そして所望する場合には、式 I b 中のハロゲン原子を R₄ のその他の基の 1 つに置換するか、または

b) 次式 IV :

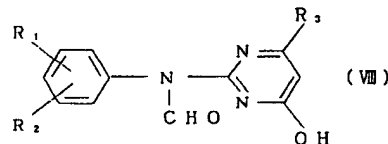
1 2



で表されるピリミジン化合物を得、そしてこれを次式 VII :



で表されるホルミルアニリンと、不活性溶媒中、塩基の存在下、-30℃と+120℃の間の温度で反応させて、次式 VIII :



で表される化合物を得、次にこの生成した式 VIII で表される化合物を塩基または酸の存在下、10℃ないし 110℃の温度で加水分解にさら

1 4

し、上記式 I a で表される化合物を得、そして所望する場合には該式 I a 中の OH 基をハロゲン原子に置換して上記式 I b で表される化合物を得、そして所望する場合には該式 I b 中のハロゲン原子を R₁ のその他の基の 1 つにさらに置換する、

ことからなる上記式 I で表される化合物の製造方法。

02 慣用の担体の他に、有効成分として請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の式 I で表される化合物を含有する殺微生物剤。

03 有効成分が請求項 8 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の式 I で表される化合物である請求項 1 2 記載の殺微生物剤。

04 有効成分として請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項に記載の式 I で表される化合物を、植物、植物の部分またはその生育地に施用することからなる、作物への植物病原性微生物の攻撃を防止または予防する方法。

05 請求項 8 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の

式 I で表される化合物が施用される請求項 1 4 記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は下記式 I で表される 2-アニリノ-ピリミジン誘導体、該化合物の製造方法、そして該化合物を有効成分として少なくとも 1 種含有する農薬組成物に関する。本発明はまた、該組成物の製造方法、そして上記有効化合物または組成物を、植物に有害である有害生物、特に微生物、好ましくは菌類の防除のために使用することにも関する。

(従来の技術)

N-ピリミジニルアニリン化合物は既に公知である。EP-A-0224339 号および西独特許第 151404 号明細書は、植物に有害である菌類に対して有効であるとして、N-2-ピリミジニル構造を有する化合物を記載している。

(発明が解決しようとする課題)

15

しかしながら、公知の化合物は、今日まで、実際にそれらに課された要求を満足できるものではなかった。

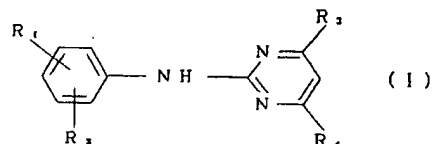
本発明に係る下記式 I で表される化合物は、特定の置換基 R₁ および R₂、並びにそれらの組合せをアニリノピリミジン構造に導入することにより、公知化合物とは明らかに異なるものであり、この新規な化合物で予想外の高い殺微生物活性が達成されるものである。

本発明の式 I で表される化合物は室温で安定な油状物、樹脂または固体である。それらは、植物に有害である微生物を駆除するために、農業分野または関連する分野で、予防的にまたは防除的に用いられる。本発明に係る式 I で表される有効物質は低い濃度で使用され、顕著な殺菌作用ばかりでなく、特別良好な植物許容性により区別される。

16

(課題を解決するための手段)

本発明は一般式 I :



(式中、

R₁ および R₂ は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、炭素原子数 1 もしくは 2 のハロゲノアルキル基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基または炭素原子数 1 ないし 3 のハロゲノアルコキシ基を表し、

R₃ は炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基、または 3 個までの同一もしくは異なるメチル基もしくはハロゲン原子により置換された炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基を表し、

R₄ はハロゲン原子、チオシアノ (-SCN) 基、-OR₅ 基、-SR₅ 基または

—NR₅R。基を表し、

R₅は a) 水素原子、非置換の炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、またはハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基、炭素原子数 1 ないし 4 のアルキルアミノ基、ビス（炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル）アミノ基もしくは炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基により、または置換もしくは非置換フェニル基により、または —C(=O)—O—炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基により置換された炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表すか、

b) 非置換またはメチル基により置換された炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基を表すか、

c) 非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数 3 ないし 6 のアルケニル基を表すか、

d) 非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数 3 ないし 6 のアルキニル基を表す

19

か、ロ基により置換されたフェニル基を表す。) を表すか、または

h) カルバモイル基—C(=O)—NH—R''またはオキシカルボニル基—C(=O)—O—R''（式中、R''は非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数 6 以下の脂肪族または環状脂肪族基を表すか、または R''は各々の場合に非置換または芳香環においてハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基もしくはニトロ基により置換されたフェニル基またはベンジル基を表す。) を表し、

R。は水素原子、非置換の炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基、またはハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基もしくは炭素原子数 1 ないし 4 のアルコキシ基により置換された炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基を表すか、または R。は非置換またはメチル基により置換された炭素原子数 3 ないし 6 のシクロアルキル基を表すか、または R。は各々の場合に非置換または

か、

e) 非置換またはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基もしくはニトロ基により置換されたフェニル基を表すか、

f) —CH₂—を介して結合され、適当である場合には、1 ないし 3 個の異原子 N、O または S を有し、そして非置換またはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基もしくはニトロ基により置換された、5 員または 6 員の複素環式基を表すか、

g) アシル基—C(=O)—R'（式中、R'は非置換またはハロゲン原子もしくは炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基により置換された炭素原子数 1 ないし 6 のアルキル基、非置換またはハロゲン原子により置換された炭素原子数 3 ないし 6 のアルケニル基、非置換またはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基もしくはニト

20

ロゲン原子により置換された炭素原子数 3 ないし 6 のアルケニル基または炭素原子数 3 ないし 6 のアルキニル基、または非置換またはハロゲン原子、炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基、炭素原子数 1 ないし 3 のアルコキシ基もしくはニトロ基により置換されたフェニル基を表し、そして

R。=—NR₅R。の場合、置換基 R₅ および R。は N 原子と一緒に、アジリジン環または 5 員もしくは 6 員の複素環式基を表し得、これらは前記 N 原子の他に 1 個もしくは 2 個の異原子 N、O もしくは S を有していても、そしてアルキル基により置換されていてもよい。) で表される化合物に関する。

アルキル基自体または別の置換基、例えばハロゲンアルキル基、アルコキシ基またはハロゲンアルコキシ基の成分としてのアルキル基は、例えば示された炭素原子数に応じてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基およびそ

21

—568—

22

これらの異性体、例えばイソプロピル基、イソブチル基、イソアミル基、第三ブチル基または第二ブチル基を意味するものと理解されるべきである。

脂肪族基はアルキル基、アルケニル基またはアルキニル基を意味するものと理解されるべきである。環状脂肪族基は従って飽和または不飽和環状炭化水素基を意味するものと理解されるべきである。

炭素原子数3ないし6のアルケニル基は二重結合を有する脂肪族基、例えばアリル基、メタリル基、クロチル基、ブテニル基、ペンテニル基等である。

炭素原子数3ないし6のアルキニル基は三重結合を有し、例えばプロパルギル基、プロピニ-1-イル基、ブチニル基等である。

ハロゲン原子はフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

ハロゲノアルキル基およびハロゲノアルコキシ基は、モノないしパーハロゲン化された基、

例えば CHCl_2 , CH_2F , CCl_3 , CH_2Cl , CHF_2 , CF_3 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, C_2Cl_5 , CHBr , CHBrCl 等であり、好ましくは CF_3 および CHF_2 である。

シクロアルキル基は、例えば示された炭素原子数に応じてシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基またはシクロヘキシル基である。

置換されたフェニル環における、1ないし5個、好ましくは1ないし3個の、同一または異なる置換基は、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし3のアルキル基、炭素原子数1ないし3のアルコキシ基およびニトロ基から選択され、そして分解しやすい傾向のある3個以下の置換基、例えばニトロ基および嵩の大きい置換基、例えばイソプロピル基またはヨウ素原子が存在し得ることは当業者には明白である。

次式: $-\text{NR}_5\text{R}_6$ で表される複素環式基の例は、イミダゾール基、オキサゾール基、チアゾール基、1, 2, 4-トリアゾール基、ピロール基、ピロリジン基、ピペリジン基、モルホ

2 3

リン基、チオモルホリン基、2, 6-ジメチルモルホリン基等である。

上記のタイプの R_1 、それ自体のその他の例は、炭素原子を介して結合される上記の複素環式基、およびさらにフラン、テトラヒドロフラン(=THF)、チオフェン、ピリジン、ピコリン、ピラジン、トリアジン、オキサジン、ジオキサソ等々の基である。

本発明のひとつの重要な群は、上記式 I 中、 R_1 および R_2 が互いに独立して水素原子またはフッ素原子を表す化合物からなる。

特別な群は、上記式 I 中、 R_1 および R_2 が互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし3のアルキル基、炭素原子数1もしくは2のハロゲノアルキル基、炭素原子数1ないし3のアルコキシ基または炭素原子数1ないし3のハロゲノアルコキシ基を表し、

R_3 が非置換またはメチル基もしくはハロゲン原子により一置換された炭素原子数3もしくは4のシクロアルキル基を表し、

2 4

R_4 がハロゲン原子、 $-\text{OR}_5$ 基または $-\text{NR}_5\text{R}_6$ 基を表し、

R_5 が上記 a)、b)、c)、d) または g) の意味を有し、そして

R_6 が水素原子を表すか、または非置換もしくはハロゲン原子により置換されてもよいアルキル基、アルケニル基もしくはアルキニル基を表すか、または

R_5 および R_6 が共通の N 原子と一緒にあって、非置換もしくはメチル基により置換されてもよいアジリジン環またはピペリジン環もしくはモルホリン環を表す化合物からなる(=化合物群 I b)。

上記の化合物の中でも、上記式 I 中、 R_1 および R_2 が互いに独立して水素原子またはフッ素原子を表す化合物が好ましい(=化合物群 I b b)。

もう一つの重要な群は、上記式 I 中、

R_1 および R_2 が互いに独立して水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、

エチル基、トリフルオロメチル基、メトキシ基、エトキシ基またはジフルオロメトキシ基を表し、

R₃ がシクロプロピル基を表すか、または1個もしくは2個の同一もしくは異なるメチル基もしくはハロゲン原子により置換されたシクロプロピル基を表し、

R₄ がハロゲン原子、-SR₅基、-OR₅基または-NR₅R₆基を表し、

R₅ が水素原子を表すか、または非置換またはハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基、ビス(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基、シクロプロピル基もしくは-COO-炭素原子数1ないし3のアルキル基により置換された炭素原子数1ないし4のアルキル基を表すか、またはR₆ が炭素原子数3もしくは4のアルケニル基または炭素原子数3もしくは4のアルキニル基を表すか、または非置換またはハロゲン原子、メチル基もしくはメトキシ基により置換されたフェニル基

27

アルコキシ基もしくはシクロプロピル基により一置換されるか、もしくは5個までのハロゲン原子により置換された炭素原子数1ないし3のアルキル基を表すか、または炭素原子数3もしくは4のアルケニル基もしくはアルキニル基を表す化合物が好ましい(=化合物群I d)。

後者の中でも、上記式I中、R₁ およびR₂ が互いに独立して水素原子、3位のフッ素原子、4位のフッ素原子または5位のフッ素原子を表す化合物が好ましい(=化合物群I d d)。

もう一つの好ましい群は、上記式I中、R₁ およびR₂ が互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1ないし3のアルキル基、炭素原子数1もしくは2のハロゲンアルキル基、炭素原子数1ないし3のアルコキシ基または炭素原子数1ないし3のハロゲンアルコキシ基を表し、

R₃ が非置換またはメチル基もしくはハロゲン原子により一置換された炭素原子数3もしくは4のシクロアルキル基を表し、そして

を表すか、または上記g)のアシル基を表し、そして

R₄ が水素原子を表すか、または非置換またはハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素原子数1ないし4のアルコキシ基、炭素原子数1ないし4のアルキルアミノ基もしくはビス(炭素原子数1ないし4のアルキル)アミノ基により置換された炭素原子数1ないし4のアルキル基を表すか、またはR₆ が炭素原子数3もしくは4のアルケニル基または炭素原子数3もしくは4のアルキニル基を表す化合物からなる(=化合物群I c)。

化合物群I cの中で、上記式I中、R₁ およびR₂ が水素原子、フッ素原子またはジフルオロメトキシ基を表し、

R₃ がシクロプロピル基を表し、

R₄ がハロゲン原子、-OR₅基または-NR₅R₆基を表し、

R₅ が水素原子またはR₆を表し、そして

R₆ が非置換または炭素原子数1ないし4の

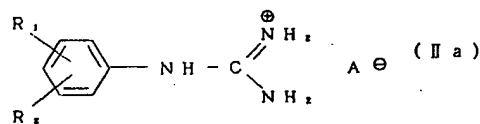
28

R₄ がハロゲン原子を表す化合物である(=化合物群I e)。

上記の化合物の中で、上記式I中、R₁ およびR₂ が互いに独立して水素原子またはフッ素原子を表す化合物が好ましい(=化合物群I e e)。中でも、R₁ およびR₂ が互いに独立して水素原子、3位のフッ素原子、4位のフッ素原子または5位のフッ素原子を表す化合物が特に好ましい。

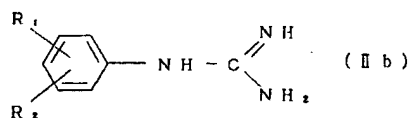
式Iで表される化合物は、

1a) 次式II a:

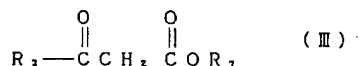


(式中、A⁻はあらゆる所望のアニオンを表し、

R₁ およびR₂ は式Iで与えられた意味を表す。)で表されるフェニルグアニジニ塩または該塩がベースとしている次式II b:



(式中、 R_1 および R_2 は式 I で与えられた意味を表す。) で表されるグアニジンを、次式 III :



(式中、 R_3 は式 I で与えられた意味を表し、そして

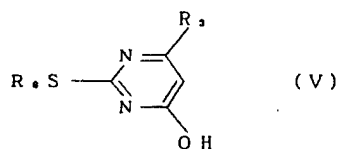
R_4 は炭素原子数 3 ないし 6 のアルケニル基、炭素原子数 3 ないし 6 のアルキニル基、非置換またはハロゲン原子および/または炭素原子数 1 ないし 3 のアルキル基により置換されたベンジル基または炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表す。) で表される β -ケトエステルと、溶媒なしで、または溶媒中、好ましくはプロトン性溶媒中、60℃ないし 160℃、好ましくは 60℃ないし 110℃の温度で反応させて、次式 I a :

3 1



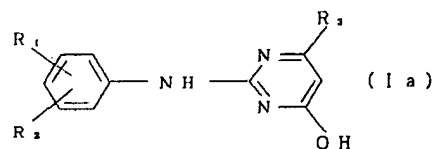
(式中、 A^{\ominus} はあらゆる所望のアニオン、例えばクロライド、スルファート、ホスホン等を表し、そして

R_5 は炭素原子数 1 ないし 8 のアルキル基を表すか、または非置換またはハロゲン原子および/または炭素原子数 1 ないし 4 のアルキル基により置換されたベンジル基を表す。) で表されるイソチウロニウム塩を上記式 III で表される β -ケトエステルと、好ましくは溶媒中、40℃ないし 140℃、好ましくは 60℃ないし 100℃の温度で反応させて、次式 V :

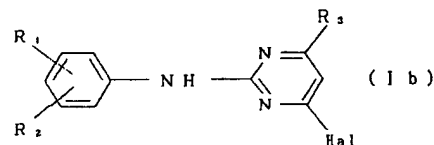


で表されるチオピリミジンを生成することにより製造される。

3 3



で表される化合物を得、そして所望する場合には式 I a 中の OH 基をハロゲン原子に置換することにより次式 I b :

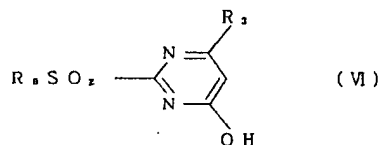


(式中、Hal はハロゲン原子を表す。) で表される化合物を得、そして所望する場合には、式 I b 中のハロゲン原子を R_4 のその他の基の 1 つ、例えば下に示すものに置換するか、または

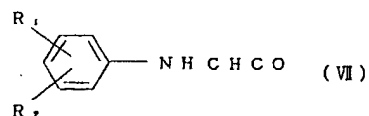
1b) 次式 IV :

3 2

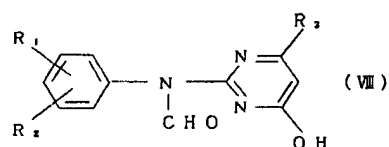
上記式 V で表される生成化合物を酸化剤で酸化して、次式 VI :



で表されるピリミジン化合物を得、そしてこれを次式 VII :



で表されるホルミルアニリンと、不活性溶媒中、プロトン受容体として塩基の存在下、-30℃と +120℃の間の温度で反応させて、次式 VII :

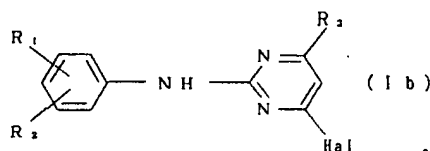


で表される化合物を得る。

3 4

生成した式Ⅶで表される化合物を塩基、例えばアルカリ金属水酸化物、または酸、例えば酸ハロゲン化水素酸または硫酸の存在下、水または水性溶媒混合物中、例えば水性アルコールまたはジメチルホルムアミド中、10℃ないし110℃、好ましくは30℃ないし60℃の温度で加水分解にさらし、そして上記式Ⅰaで表される化合物を得る。

式Ⅰbで表される化合物は化合物Ⅰa中のヒドロキシ基をハロゲン原子に置換することにより得られる：



これは、プロトン受容体、例えばジエチルアニリン、リンオキシハライド等の存在下、または好ましくは存在下で、三価または五価のリンのハロゲン化合物で行われる。反応は不活性溶媒中、または溶媒なしで、60℃と140℃の

3 5

上記式Ⅰ中、 R_1 が-OH基以外の意味を有するか、またはハロゲン原子を表すその他の化合物は、上記式Ⅰbで表される化合物を次式：



で表される化合物と反応させることにより得られる。

これらの反応は不活性溶媒中で行われ得る。反応体がアルコールである場合、これらは溶媒として使用され得る。プロトン受容体が上記式IXおよびXで表される化合物と共に必要であり、このためには例えばアルカリ金属またはアルカリ土類金属水酸化物、IXまたはXのアルカリ金属またはアルカリ土類金属塩または水素化金属が使用される。

上記式XIまたはXIIで表される化合物が使用される場合、過剰の相当するアミンがさらにプロトン受容体として使用され得る。

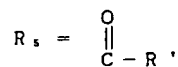
これらの場合における反応は、-30℃ないし

間、好ましくは70℃と120℃の間の温度で実施される。

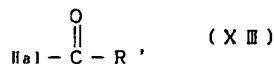
3 6

+140℃、好ましくは-10℃ないし+110℃で実施される。

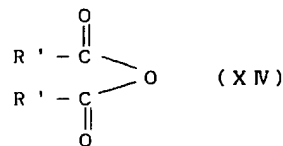
上記式Ⅰ中、



である場合、次式XIII：

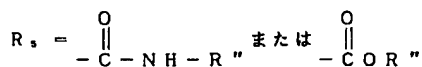


で表される酸ハロゲン化物、または次式XIV：



で表される酸無水物を反応に使用するのが好ましい。

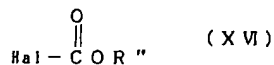
上記式Ⅰ中、



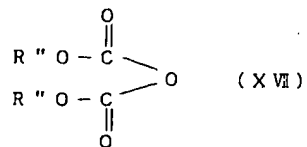
である場合には、次式XV：



で表されるイソシアネート、または次式XVI:



で表されるホルミルハライドもしくは次式XVII:



で表されるホルミル酸無水物のいずれかを反応させる。

本発明は、全ての部分工程を包含する上記製造方法に関する。

驚くべきことに、上記式Iで表される化合物は実際の施用目的において、非常に有利な植物病原性微生物、特に菌類を防除するための殺生物スペクトルを有することが今見出された。それらは非常に有利な治療的、予防的、並びに特に浸透作用を有し、多数の栽培植物を保護するために使用できる。式Iで表される化合物を使用することにより、異なる有用植物の栽培において、植物また

は植物の部分（果実、花、葉、莖、塊茎、根）に生じる有害生物を防除または抑制することができ、同時に、後から育った植物の部分も、例えば植物病原性微生物の攻撃から保護される。

式Iで表される化合物は、例えば下記の群の植物病原性菌に対して有効である：不完全菌類（特にボトリチス(Botrytis)、およびピリクラリア(Pyricularia)、ヘルミントスポリウム(Helminthosporium)、フサリウム(Fusarium)、セプトリア(Septoria)、セルコスボラ(Cercospora)、アルテルナリア(Alternaria))、担子菌類（例えばリゾコトニア(Rhizocolonia)、ヘミレイア(Hemileia)、ブシニア(Puccinia))。これらは、子囊菌類（例えばベンチュリア(Venturia)およびエリシフェ(Erysiphe)、ポドスファエラ(Podosphaera)、モニリニア(Monilinia)、ウンシヌラ(Uncinula)、および卵菌類（例えば、フィトフトラ(Phytophthora)、ピチウム(Pythium)、プラスモバラ(Plasmodium)）にも有効である。式Iで表される化合物は種子（果実、塊茎、穀粒）および植物の実生を菌

39

の感染に対して、並びに土壌に発生する植物病原性菌に対して保護するための粉衣剤としても使用され得る。

本発明はさらに、有効成分として式Iで表される化合物を含有する組成物、特に植物保護用組成物、および農薬分野またはその関連分野におけるそれらの使用にも関する。

本発明はさらに、有効成分を、本明細書に記載した1種またはそれ以上の化合物または化合物群と均一に混合することからなる組成物の製造方法にも関する。本発明はまた、式Iで表される新規化合物または新規の施用により区別される、植物の処理方法にも関する。

本発明の範囲内において保護されるべき標的作物は、例えば下記のものである。穀物（小麦、大麦、ライ麦、トウモロコシ、サトウモロコシおよび関連作物）、ビート（砂糖ビートおよびフォグービート）、梨果、硬実果および軟実果（リンゴ、洋ナシ、プラム、桃、アーモンド、サクランボ、イチゴ、ラズベリーおよびブラックベリー）、マ

40

メ化植物（ソラマメ、レンズマメ、エンドウマメ、ダイズ）、油植物（アブラナ、カラシ、ケシ、オリーブ、ヒマワリ、ココナッツ、ヒマ、ココアマメ、落花生）、ウリ科植物（ウリ、マロー、メロン）、繊維植物（ワタ、亜麻、麻、黄麻）、橙属植物（オレンジ、レモン、グレープフルーツ、マンダリン）、野菜（ホウレンソウ、レタス、アスパラガス、キャベツ、ニンジン、タマネギ、トマト、ジャガイモ、パプリカ）、クスノキ科（アボガド、桂皮、樟腦）またはタバコ、ナッツ、コーヒー、サトウキビ、茶、コショウ、ブドウ、ホップ、バナナおよび天然ゴム植物並びに観用植物。

式Iで表される化合物は通常組成物の形態で施用され、処理すべき栽培地または植物に、他の化合物と同時にまたは続いて施用され得る。これらの化合物は肥料、微量養分または植物の生長に影響を与える他の製剤であり得る。それらは所望により製剤技術において慣用的に使用される担体、界面活性剤または施用促進剤を含む選択的除草剤、殺虫剤、殺菌剤、殺バクテリア剤、殺線虫剤、

殺軟体生物剤またはこれらの製剤のいくつかの混合物でありうる。

適する担体および助剤は固体または液体であることができ、製剤技術で通常使用される物質、例えば天然または再生鉱物物質、溶媒、分散剤、湿潤剤、粘着付与剤、シクナー、結合剤または肥料である。

式 I で表される化合物または少なくとも 1 種の式 I で表される化合物を含有する農薬組成物の好ましい施用方法は、葉施用である。施用の回数および施用率は対応する病源による感染の力に依存する。しかしながら、式 I で表される化合物は、液体配合物を植物の栽培地に含浸させた場合、または固体の形、例えば顆粒形状で化合物を施用した場合（土壌施用）、土壌から根を通して植物に浸透することもできる（浸透作用）。イネ(paddy rice)の栽培において、そのような顆粒は水を入れたイネ栽培地に適当な量で施用し得る。しかしながら、式 I で表される化合物は、有効成分を含有する液体配合物を種子に含浸させるか、または

固体配合物で種子を被覆することもできる。

式 I で表される化合物はそのまま、または好ましくは製剤技術で慣用的に使用されている助剤と共に使用され、本発明の目的に有利なように公知方法により例えば乳剤原液、被覆可能なペースト、直接噴霧または希釈しうる溶液、希釈乳剤、水和剤、溶解性粉末、粉剤、粒剤、およびさらに例えばポリマー物質に充填したカプセル剤に製剤化される。組成物の性質と同様に、施用方法、例えば噴霧、霧化、散布、散水、被覆または注水等は、目的とする対象および施用環境によって選択される。有利な施用率は通常 1 ヘクタール当たり有効成分 (AS) 50 g ないし 5 kg、好ましくは 1 ヘクタール当たり 100 g ないし 2 kg AS/ha、最も好ましくは 200 g ないし 600 g AS/ha である。

製剤、即ち式 I で表される化合物（有効成分）、および適当な場合には固体または液体の助剤を含む組成物、製剤または混合物は、公知の方法により、例えば有効成分を溶媒、固体担体および適

4 3

当な場合には表面活性化合物（界面活性剤）のよ
うな増量剤と均一に混合および／または摩砕する
ことにより製造される。

適当な溶媒は次のものである：芳香族炭化水素、
好ましくは炭素原子数 8 ないし 12 の部分、例え
ばキシレン混合物または置換ナフタレン；ジブチ
ルフタレートまたはジオクチルフタレートのような
フタレート；シクロヘキサンまたはパラフィンの
ような脂肪族炭化水素；エタノール、エチレン
グリコール、エチレングリコールモノメチルまた
はモノエチルエーテルのようなアルコールおよび
グリコール並びにそれらのエーテルおよびエステル；
シクロヘキサノンのようなケトン；N-メチ
ル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシドまたは
ジメチルホルムアミドのような強極性溶媒；並
びにエポキシ化ココナツ油または大豆油のよう
なエポキシ植物油；または水。

例えば粉剤および分散性粉末に使用できる固体
担体は通常、方解石、タルク、カオリン、モンモ
リロナイトまたはアタパルジャイトのような天然

4 4

鉱物充填剤である。物性を改良するために、高分
散ケイ酸または高分散吸収性ポリマーを加えるこ
とも可能である。適当な粒状化吸収性担体は多孔
性型のもので、例えば軽石、破碎レンガ、セピオ
ライトまたはベントナイトであり；そして適当な
非吸収性担体は方解石または砂のような物質であ
る。更に非常に多くの予備粒状化した無機質およ
び有機質の物質、特にドロマイトまたは粉状化植
物残骸が使用し得る。

適当な表面活性化合物は良好な乳化性、分散性
および湿潤性を有する非イオン性、カチオン性お
よび／またはアニオン性界面活性剤である。界面
活性剤は界面活性剤の混合物をも含むものと理解
されたい。

適当なアニオン性界面活性剤は、いわゆる水溶
性石鹼または水溶性合成表面活性化合物のいずれ
かであり得る。

非イオン性界面活性剤の記載され得る例は、ノ
ニルフェノール-ポリエトキシエタノール、ヒマ
シ油ポリグリコールエーテル、ポリプロピレナー

ポリエチレンオキシ付加物、トリブチルフェノキシポリエチレンエタノール、ポリエチレングリコールおよびオクチルフェノキシポリエトキシエタノールである。

ポリオキシエチレンソルビタンの脂肪酸エステル、例えばポリオキシエチレンソルビタントリオレートもまたさらに可能である。

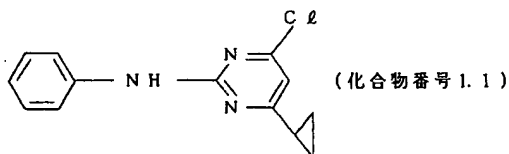
カチオン性界面活性剤は、好ましくはN-置換基として少なくとも一つの炭素原子数8ないし22のアルキル基と、他の置換基として低級非置換またはハロゲン化アルキル基、ベンジル基または低級ヒドロキシアルキル基とを含む第四アンモニウム塩である。

製剤技術で慣用的に使用される他の界面活性剤は、技術者に知られており、関連の文献からも知ることができる。農薬組成物は通常0.1ないし99重量%、好ましくは0.1ないし95重量%の式Iで表される化合物、99.9ないし1重量%、好ましくは99.9ないし5重量%の固体または液体助剤、並びに0ないし25重量%、好ましくは0.1ないし25

47

ート15.6g(0.1モル)を攪拌しながら16時間還流すると、二酸化炭素の形成に伴い赤みがかった溶液が生成される。室温まで冷却したのち、その溶液を活性炭で処理し、濾過し、そして濾液に水400mlを添加する。分離された灰色の粉末をシリカゲル(メタノール:クロロホルム=1:1)上でのカラムクロマトグラフィーにより精製する。移動相混合物の蒸発後、白色結晶が残る; 融点234-235℃。収量16.6g(73ミリモル; 理論量の73%)

実施例2: 次式



で表される2-フェニルアミノ-4-クロロ-6-シクロプロピルピリミジンの製造

2-フェニルアミノ-4-ヒドロキシ-6-シクロプロピルピリミジン19.6g(86.3ミリモル)を、リンオキシクロリド50ml(0.55モ

49

重量%の界面活性剤を含有する。

原液が市販品として好ましく、最終使用者は通常希釈組成物を使用する。

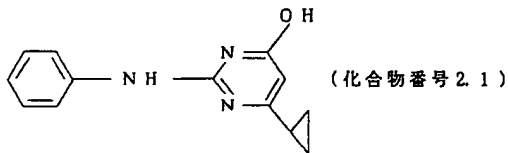
組成物はさらに安定剤、消泡剤、粘度調節剤、結合剤、増粘剤、および肥料または特定の効果を得るための他の有効成分を含有してもよい。

(実施例・発明の効果)

以下の実施例は本発明をさらに詳細に説明するためのもので、本発明を限定するものではない。

製造実施例

実施例1: 次式



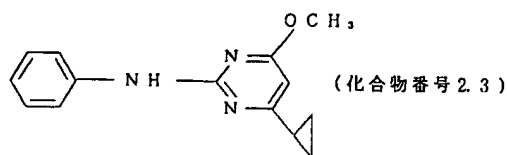
で表される2-フェニルアミノ-4-ヒドロキシ-6-シクロプロピルピリミジンの製造

エタノール100ml中のフェニルグアニジニウムピカレート19.7g(0.1モル)およびエチル3-シクロプロピル-3-オキソプロピオネ

48

ル)に、攪拌しながら1時間かけて75℃で添加し、そして混合物を1時間還流する。塩化水素の生成が終了したら、反応混合物を室温まで冷却し、そして激しく攪拌しながら水200ml中に注ぐ。この時、水を添加して温度を約50℃に保つ。30%水酸化ナトリウム水溶液220mlをゆっくり滴下して添加することにより、淡褐色懸濁液約400mlのpHを7とし、そして各々酢酸エチル150mlで3回抽出する。一緒にした抽出物を各々水100mlで2回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、そして溶媒を蒸発させる。淡褐色粉末20.7gをジエチルエーテル400mlで処理し、そして未溶解物質を濾過して除く。ジエチルエーテルの蒸発後、残渣をジソプロピルエーテルから再結晶させる。黄色を帯びた結晶は127-128℃で融解する。収量17.7g(72.1ミリモル; 理論量の83.5%)。

実施例3: 次式



で表される 2-フェニルアミノ-4-メトキシ-6-シクロプロピルピリミジンの製造

ジオキサン 25 ml 中の 2-フェニルアミノ-4-クロロ-6-シクロプロピルピリミジン 6.87 g (28 ミリモル) を、無水メタノール 10 ml 中のナトリウムメチレート 5.8 g (32.2 ミリモル) に、攪拌しながら 1 時間 30 分かけて滴下して添加し、そして混合物を 50℃ で 6 時間加熱する。反応を完了させるために、ナトリウムメチレート 0.76 g (4.2 ミリモル) をさらに添加し、そして混合物をさらに 50℃ でさらに 20 時間加熱する。溶媒の蒸発後、ジエチルエーテル 300 ml を残渣に添加し、懸濁液を各々水 100 ml で 2 回洗浄し、次に硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、そしてジエチルエーテルを蒸発させて除く。残留する黄色油状物 6.7 g を移動相としてトルエ

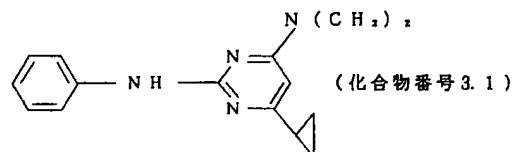
51

ン、硫酸ナトリウムで乾燥させ、濾過し、そして塩化メチレンを蒸発させて除く。残留する黄色油状物 10.2 g を移動相として塩化メチレンを用いるシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーにより精製する。塩化メチレンの蒸発後、数時間後に晶出する淡黄色油状物が残る。淡黄色結晶は 90-91℃ で融解する。収量 8.9 g (35 ミリモル; 理論量の 87.5%)。

以下の化合物が上記の方法のうちの 1 つにより製造される。

ンを用いるシリカゲル上でのカラムクロマトグラフィーにより精製する。トルエンの蒸発後、屈折率 n_D^{25} : 1.6225 の淡黄色油状物が残る。収量 5.8 g (24 ミリモル; 理論量の 86%)。

実施例 4: 次式

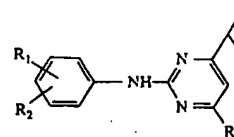


で表される 2-フェニルアミノ-4-ジメチルアミノ-6-シクロプロピルピリミジンの製造

無水のエタノール性ジメチルアミン 33% 溶液 17.9 ml (100 ミリモル) を、無水エタノール 20 ml 中の 2-フェニルアミノ-4-クロロ-6-シクロプロピルピリミジン 9.8 g (40 ミリモル) に、攪拌しながら 10 分かけて室温で滴下して添加し、そして形成される黄色懸濁液を 50℃ で 1 時間加熱し、次にさらに 1 時間還流する。溶媒の蒸発後、残渣を塩化メチレン 200 ml 中に採取し、そして混合物を各々水 100 ml で 2 回洗浄

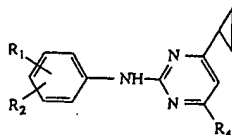
52

表 1: 下記式で表される化合物



化合物番号	R ₁	R ₂	R ₃	物理的定数
1.1	H	H	Cl	m.p. 127-128°C
1.2	4-F	H	Cl	m.p. 142-144°C
1.3	3-F	H	Cl	m.p. 133-134°C
1.4	H	H	-SCH ₃	m.p. 99-100°C
1.5	H	H	Br	m.p. 132-133°C
1.6	H	H	-SCN	m.p. 104-105°C
1.7	H	H	-SC ₂ H ₅	
1.8	H	H	F	m.p. 123-124°C
1.9	3-F	5-F	Cl	
1.10	3-F	H	F	m.p. 144.5-147°C
1.11	3-F	H	Br	m.p. 137-139°C
1.12	4-F	H	F	m.p. 151-153°C
1.13	H	H	I	m.p. 141-144°C
1.14	4-F	H	Br	m.p. 142-145°C

表 2 : 下記式で表される化合物



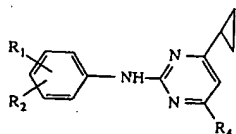
化合物番号	R ₁	R ₂	R ₄	物理的定数
2.1	H	H	-OH	m.p. 234-235°C
2.2	4-F	H	-OCH ₃	m.p. 91.5-93°C
2.3	H	H	-OCH ₃	Oil; n _D ²⁵ : 1.6225
2.4	H	H	-OCHF ₂	m.p. 55-57°C
2.5	3-F	H	-OCH ₃	
2.6	H	H	-OCH ₂ -C ₆ H ₅	m.p. 84-85°C
2.7	H	H	-OCH ₂ CH ₃	m.p. 62.5-63°C
2.8	H	H	-O-C(=O)CH ₃	
2.9	H	H	-OCH ₂ CH ₂ N(CH ₃) ₂	Oil; n _D ²⁰ : 1.5977
2.10	H	H	-OCH ₂ CH=CH-CH ₃	Oil; n _D ²⁰ : 1.6079
2.11	4-CH ₃	H	-OCH ₃	
2.12	H	H	-OCNHCH ₃	m.p. 233-236
2.13	H	H	-OCF ₂ CHF ₂	m.p. 72-74°C
2.14	4-F	H	-OH	m.p. >250°C
2.15	4-OCHF ₂	H	-OCH ₃	
2.16	H	H	-OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	m.p. 91-92°C
2.17	4-CF ₃	H	-OCH ₃	
2.18	H	H	-O-C ₆ H ₄ -CH ₃	Oil; n _D ²⁰ : 1.6278

表 2 (つづき)

化合物番号	R ₁	R ₂	R ₄	物理的定数
2.19	H	H	-OCF ₂ CClFCF ₂ CHClF	m.p. 40-41°C
2.20	4-F	H	-O-C(=O)CH ₃	
2.21	H	H	-O-CH ₂ -C ₆ H ₃ (OCH ₃) ₂	m.p. 140-141°C
2.22	H	H	-OCHCH ₂ CH ₃ CH ₃	Oil; n _D ²⁰ : 1.5902
2.23	H	H	-OCHCH ₂ OCH ₃ CH ₃	Oil; n _D ²⁰ : 1.5908
2.24	4-OCH ₃	H	-OCH ₃	
2.25	H	H	-O-C(=O)CH ₃	Oil; n _D ²⁰ : 1.6005
2.26	H	H	-OCH ₂ CF ₃	m.p. 89-90°C
2.27	H	H	-OCCH ₂ Cl	
2.28	H	H	-OC ₃ H ₇ -i	Oil; n _D ³⁰ : 1.5971
2.29	H	H	-O-C(=O)CH ₂ OCH ₃	
2.30	3-OCHF ₂	H	-OCH ₃	
2.31	3-F	5-F	-OCH ₃	
2.32	H	H	-OCF ₂ CHClF	m.p. 37-39°C
2.33	3-F	H	-OH	m.p. 179-185°C

55

表 3 : 下記式で表される化合物



化合物番号	R ₁	R ₂	R ₄	物理的定数
3.1	H	H	-N(CH ₃) ₂	m.p. 90-91°C
3.2	H	H	-NH ₂	m.p. 114-115°C
3.3	H	H	-NHC ₂ H ₅	Oil; n _D ³⁰ : 1.6360
3.4	H	H	-NHC(=O)CH ₂ Cl	
3.5	H	H	-N(CH ₂) ₂ O	m.p. 142-143°C
3.6	H	H	-NHCH ₂ CH ₂ OH	粘性物質
3.7	H	H	-NHCH ₃	Oil; n _D ²⁰ : 1.6478
3.8	3-F	H	-N(CH ₃) ₂	
3.9	H	H	-NH-C ₃ H ₅	m.p. 100.5-101.5°C
3.10	H	H	-N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂	m.p. 94-95°C
3.11	H	H	-HN-C(=O)-C ₆ H ₄ -Cl	
3.12	H	H	-NHCH ₂ -C ₆ H ₅	Oil; n _D ⁵⁰ : 1.6437

表 3 (つづき)

化合物番号	R ₁	R ₂	R ₄	物理的定数
3.13	H	H	-HN-C(=O)-C ₆ H ₃ (Cl) ₂	
3.14	H	H	-NHCH ₂ CH ₂ CH ₃	Oil; n _D ²⁰ : 1.6294
3.15	H	H	-NH(CH ₂) ₇ CH ₃	Oil; n _D ²⁰ : 1.5881
3.16	4-F	H	-N(CH ₃) ₂	
3.17	H	H	-NHCH ₂ COC ₂ H ₅	m.p. 113-115°C
3.18	H	H	-NHCH ₂ CH ₂ OCH ₃	m.p. 109.5-111°C
3.19	H	H	-NHCHCH ₂ OH CH ₃	Oil; n _D ⁵⁰ : 1.6173
3.20	3-F	H	-N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂	
3.21	H	H	-N-CH ₂ CH ₂ CN	m.p. 143-147°C
3.22	H	H	-NH(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂	Oil; n _D ²⁰ : 1.6160
3.23	H	H	-N-CH ₂ -C ₆ H ₅	m.p. 120-121°C
3.24	H	H	-NH(CH ₂ -CH=CH ₂)	
3.25	H	H	-NH-CH ₂ CH-C ₂ H ₅ CH ₃	粘性物質
3.26	H	H	-N(CH ₂) ₂	m.p. 151-153°C
3.27	H	H	-NHCH ₂ CH-CH ₂ OH OH	m.p. 185-186°C

57

58

表 3 (つづき)

化合物番号	R ₁	R ₂	R ₄	物理的定数
3.28	H	H		Oil; n _D ⁵⁰ :1.6255
3.29	H	H		m.p. 114-116°C
3.30	H	H	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9-n)_2$	粘性物質
3.31	H	H		Oil; n _D ²⁰ :1.6476
3.32	H	H	$-\text{NHCH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	m.p. 104-105°C
3.33	H	H		Oil; n _D ⁵⁰ :1.6103
3.34	H	H		m.p. 119-120°C
3.35	H	H		m.p. 202-203°C
3.36	H	H		m.p. 209-210°C
3.37	H	H		
3.38	H	H		m.p. 117-118°C

59

表 3 (つづき)

化合物番号	R ₁	R ₂	R ₄	物理的定数
3.39	H	H	$-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	粘性物質
3.40	H	H	$-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$	m.p. 80-83°C
3.41	H	H		m.p. 92-95°C
3.42	3-F	H		
3.43	4-F	H		
3.44	3-F	4-F		
3.45	3-F	5-F		
3.46	H	H	$-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$	m.p. 164-166°C
3.47	H	H	$-\text{NH}-\text{COOCH}_3$	m.p. 216-217°C

60

表 4 : 下記式で表される化合物

化合物番号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理的定数
4.1	H	H		Cl	m.p. 124-127°C
4.2	3-F	H		Cl	
4.3	H	H	シクロブチル	Cl	
4.4	H	H	シクロヘキシル	Cl	
4.5	4-F	H		Cl	m.p. 146-149°C
4.6	H	H		Cl	
4.7	H	H	シクロブチル	-OCH ₃	
4.8	H	H		-OCH ₃	Oil; n _D ²⁵ :1.6232
4.9	4-F	H		-OCH ₃	
4.10	4-F	H		-OCH ₃	m.p. 85-88°C
4.11	4-F	H	シクロブチル	-OCH ₃	
4.12	H	H	シクロヘキシル	-OCH ₃	
4.13	3-F	H		-OCH ₃	

61

表 4 (つづき)

化合物番号	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	物理的定数
4.14	H	H		-OCH ₃	
4.15	3-F	H		-OCH ₃	
4.16	H	H		$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	m.p. 88-91°C
4.17	3-F	H		$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	
4.18	H	H		$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	
4.19	4-F	H		$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	
4.20	H	H	シクロブチル	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	
4.21	H	H	シクロヘキシル	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	

上記表 1 ないし 4 の脚注

m. p. = 融点

Oil = 油状

62

2. 式Iで表される液体有効成分の配合実施例（％は全て重量％による）2.1 乳剤原液

	a)	b)	c)
上記表の化合物	25%	40%	50%
ドデシルベンゼン スルホン酸カルシ ウム	5%	8%	6%
ヒマシ油ポリグリ コールエーテル (エチレンオキシ ド36モル)	5%	—	—
トリブチルフェノ ールポリエチレン グリコール (エチレンオキシ ド30モル)	—	12%	4%
シクロヘキサノン	—	15%	20%
キシレン混合物	65%	25%	20%

これらの原液を水で希釈することにより、
所望の濃度の乳剤が得られる。

2.2 溶液

	a)	b)	c)	d)
上記表の化合物	80%	10%	5%	95%

6 3

	a)	b)
上記表の化合物	2%	5%
高分散性ケイ酸	1%	5%
タルク	97%	—
カオリン	—	90%

有効成分を均一に混合することにより、そ
のまま使用しうる粉剤を得る。

式Iで表される固体有効成分のための配合実施例（％は全て重量による。）2.5 水和剤

	a)	b)	c)
上記表の化合物	25%	50%	75%
リグノスルホン酸 ナトリウム	5%	5%	—
ラウリル硫酸 ナトリウム	3%	—	5%
ジイソブチルナフ タレンスルホン酸 ナトリウム	—	6%	10%
オクチルフェノー ールポリエチレン グリコールエーテ ル(エチレンオ キシド7～8 モル)	—	2%	—

6 5

エチレングリコー ールモノメチルエ ーテル	20%	—	—	—
-----------------------------	-----	---	---	---

ポリエチレングリ コール (分子量400)	—	70%	—	—
N-メチル-2- ピロリドン	—	20%	—	—
エポキシ化ココナ ッツ油	—	—	1%	5%
石油留出物(沸点 範囲160～190℃)	—	—	94%	—

これらの溶液はマイクロドロップの形態で
施用するのに適している。

2.3 粒剤

	a)	b)
上記表の化合物	5%	10%
カオリン	94%	—
高分散性ケイ酸	1%	—
アタパルジャイト	—	90%

有効成分をメチレンクロライドに溶解し、
該溶液を担体上に噴霧し、その後、溶媒を減
圧下で留去する。

2.4 粉剤

6 4

高分散性ケイ酸	5%	10%	10%
カオリン	62%	27%	—

有効成分を助剤と完全に混合し、混合物を
適当なミル中で完全に摩砕して、水で希釈す
ることにより所望の濃度の懸濁液を得ること
のできる水和剤が得られる。

2.6 乳剤原液

上記表の化合物	10%
オクチルフェノー ールポリエチレン リコールエーテル (エチレンオキシ ド4～5モル)	3%
ドデシルベンゼン スルホン酸カルシ ウム	3%
ヒマシ油ポリグリ コールエーテル (エチレンオキシ ド35モル)	4%
シクロヘキサノン	34%
キシレン混合物	50%

これらの原液を水で希釈することにより、
所望の濃度の乳剤が得られる。

2.7 粉剤

6 6

	a)	b)
上記表の化合物	5%	8%
タルク	95%	-
カオリン	-	92%

有効成分を担体と混合し、適当なミル中で該混合物を摩砕することにより、そのまま使用しうる粉剤を得る。

2.8. 押し出し粒剤

上記表の化合物	10%
リグノスルホン酸 ナトリウム	2%
カルボキシメチル セルロース	1%
カオリン	87%

有効成分を助剤と混合及び摩砕して、続いて該混合物を水で濡めらせる。該混合物を押し出し、その後空気流中で乾燥する。

2.9 被覆粒剤

上記表の化合物	3%
ポリエチレングリ コール（分子量 200）	3%

G 7

原液を得る。

3. 生物学的実施例

実施例3.1: リンゴの吸枝上のベンチュリア・インアクアリス (*Venturia inaequalis*) に対する作用; 残留保護作用

10~20cmの長さの新しいリンゴの切り枝に試験化合物の水和剤から製造した噴霧液（有効成分 0.006%）を噴霧する。24時間後に処理植物に菌の分生子懸濁液を接種する。その後、植物を90~100%の湿度で5日間保温し、温室内にさらに10日間、20~24℃で放置する。腐敗病の感染度を感染から15日後に評価する。

表1ないし4の化合物はベンチュリアに対して良好な作用（感染度：20%未満）を示す。化合物

1.1、1.13および2.2 はベンチュリアの感染を0ないし5%に減少させた。一方、未処理の感染させた対照植物においては、ベンチュリアの感染は100%である。

実施例3.2: リンゴ上のボトリチス・シネリー

カオリン 94%

微細に摩砕した有効成分を、ミキサー中で、ポリエチレングリコールで濡らせたカオリンに塗布する。この方法により非粉末の塗布された顆粒が得られる。

2.10 懸濁剤原液

上記表の化合物	40%
エチレングリコール	10%
ノニルフェノールポリ エチレングリコール エーテル（エチレン オキシド15モル）	6%
リグノスルホン酸 ナトリウム	10%
カルボキシメチル セルロース	1%
37%ホルムアルデヒド 水溶液	0.2%
75%の水性乳剤の形態 のシリコン油	0.8%
水	32%

微細に摩砕した有効成分を助剤と均一に混合して、水で希釈することによりあらゆる所望の濃度の懸濁液を得ることのできる懸濁剤

6 8

(*Botrytis cinerea*)に対する作用

残留保護作用

人為的に損傷させたリンゴの損傷部分を、試験化合物の水和剤から製造した噴霧液（有効成分0.002%）で滴るまで処理する。その後、処理された果実に菌の胞子懸濁液を接種し、1週間高湿度、約20℃で保温する。試験化合物の殺菌作用の評価は、腐った損傷部分の数を数えることにより行う。

表の化合物はボトリチスに対して良好な作用（感染度：20%未満）を示す。例えば、化合物1.1、1.2、1.3、1.5、1.10、1.11、1.12、1.13、1.14、2.2、2.3、2.4、2.13、2.28、3.1、3.9、3.21、3.41、4.1、4.5、4.8、4.10、4.16およびその他は、ボトリチスの感染を0ないし10%に減少させた。一方、未処理の感染させた対照植物においては、ボトリチスの感染は100%である。

実施例3.3: 大麦上のエリシフェ・グラミニス (*Erysiphe graminis*) に対する作用

6 9

7 0

a) 残留保護作用

高さ約 8 cm の大麦植物に、試験化合物の水和剤から製造した噴霧液（有効成分 0.006 %）を噴霧する。3 ないし 4 時間後、処理された植物に菌の分生子をふりかける。感染させた大麦植物を温室内で約 22℃ で放置し、10 日後に菌の攻撃を評価する。

上記表の化合物はエリシフェに対して良好な作用（感染度：20%未満）を示す。一方、未処理の感染させた対照植物においては、エリシフェの感染は 100 % である。

実施例 3.4: ヘルミントスポリウム・グラミネウム (Helminthosporium gramineum) に対する作用

小麦穀粒を菌の胞子懸濁液に感染させ、乾燥する。感染させた穀粒に、試験化合物の水和剤から製造した懸濁液を粉衣する（有効成分；種子重量に対して 600 ppm）。2 日後に種子を適当な寒天皿内に載せ、さらに 4 日後、種子の回りの菌のコロニーの増殖を見る。試

験化合物の評価は、菌のコロニーの数および大きさにより行う。上記表 1 ないし 4 の化合物は実質的に菌の攻撃を阻止した（菌攻撃：0 ないし 10 %）。

実施例 3.5: キュウリ上のコレトトリクム・ラゲナリウム (Colletotrichum lagenarium) に対する作用

キュウリ植物を 2 週間成長させ、試験化合物の水和剤から製造した噴霧液（濃度：0.002 %）を噴霧する。2 日後に、植物に菌の胞子懸濁液（ 1.5×10^5 胞子/ml）を感染させ、23℃、高湿度で 36 時間保温する。その後、保温を通常の湿度および約 22~23℃ の温度で続ける。発生した菌の攻撃は感染から 8 日後に評価する。菌の攻撃は、未処理の感染させた対照植物においては 100 % である。

上記表の式 I で表される化合物は良好な作用を示し、感染の拡大を妨げた。菌の攻撃は 20%未満に減少した。